

Process for preparing highly filled acrylic articles

Patent Number: ☐ [US4183991](#)
Publication date: 1980-01-15
Inventor(s): SMILEY LEONARD H (US); TIGELAAR HOWARD L (US)
Applicant(s): ROHM & HAAS
Requested Patent: ☐ [FR2389645](#)
Application Number: US19770793229 19770502
Priority Number (s): US19770793229 19770502
IPC Classification: B29D7/00
EC Classification: [C04B26/06](#), [C08F265/06](#), [C08K3/00P5](#), [C08L33/10](#)
Equivalents: [AU3563578](#), [AU521155](#), [CA1113668](#), ☐ [DE2818954](#), ☐ [ES469321](#), ☐ [GB1597213](#),
☐ [JP54010394](#), ☐ [NL7804689](#), [SE7804961](#)

Abstract

Disclosed herein is a process for preparing highly filled acrylic articles comprising: (a) providing a solution of an acid-functional acrylic polymer-in-monomer solution; (b) mixing into said solution a catalytic amount of polymerization promoter system; (c) blending into said mixture 40 percent to 80 percent inert particulate filler to form a casting mixture; (d) introducing said casting mixture to a mold; and (e) curing said molded casting mixture; whereby the viscosity of said casting mixture is controlled and the settling of said filler is minimized by the presence of units from said carboxylic acid in said polymer.

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 13012

(54) Procédé pour la préparation d'articles acryliques fortement chargés et articles ainsi obtenus.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 08 F 265/06.**

(22) Date de dépôt 2 mai 1978, à 16 h 18 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 2 mai 1977, n. 793.229 aux noms de Leonard Harris Smiley et Howard Lee Tigelaar.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 1-12-1978.

(71) Déposant : Société dite : ROHM AND HAAS COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'articles en matière acrylique fortement chargés ainsi que les articles préparés par ledit procédé. Le présent procédé permet la préparation de feuilles en matière acrylique possédant des propriétés de retard d'inflammation élevées, donnant lieu à une faible émission de fumées, de manipulation et de fabrication aisées, possédant une résistance élevée aux produits chimiques et aux colorations ou taches et ayant une épaisseur contrôlée. Une feuille de ce genre donne lieu à de nombreuses applications, telle qu'une application pour constituer un matériau de revêtement de surfaces pour salles de bain, cuisines, et diverses applications architecturales en intérieur et en extérieur. On introduit des charges dans les résines pour assurer une diminution du prix, un renforcement, un retard à l'inflammation ou ignifugation et l'aspect du marbre. On désire avoir des taux élevés de charge pour assurer un retard à l'inflammation et une diminution du prix. Pour des taux de charge faibles à modérés, la viscosité de la composition de résine polymérisable est faible et une sédimentation des particules denses de la charge se produit rapidement. A mesure que l'on augmente le taux de la charge, la viscosité augmente rapidement et les mélanges deviennent de plus en plus thixotropiques, ce qui a pour résultat de rendre les pâtes de résines chargées difficiles à manier et la séparation reste toujours un problème. Le brevet US n° 3 780 156 décrit un procédé pour diminuer la viscosité d'un mélange polymérisable d'un polymère chargé polymérisable dans un monomère par addition ultérieure d'agents modificateurs de la viscosité du type monoacide aliphatique.

Conformément à la présente invention, on a recours à une composition de résine polymérisable pour polymérisation en articles acryliques fortement chargés. Cette composition comprenant : (a) une solution de polymère dans un monomère dans laquelle (i) le polymère comprend 50% en poids au moins de motifs de type méthacrylate d'alcoyle (en C_1 à C_8) et 0,01 à 8% en poids de motifs du type acide carboxylique copolymérisable à insaturation éthylénique, et (ii) ledit monomère comprend 50% au moins en poids de méthacrylate d'alcoyle (en C_1 à C_8) ; (b) une proportion catalytique d'un système favorisant la polymérisation ; (c) de 40 à 80% d'une charge inerte, sous forme de particules,

par rapport au poids total du mélange.

La présente invention concerne aussi un procédé pour la préparation d'articles acryliques fortement chargés, en particulier de feuilles en matière acrylique, par façonnage et durcissement, ou réticulation habituellement dans un moule, d'une composition de résine polymérisable selon la présente invention.

Les compositions selon la présente invention se préparent commodément en formant une solution (a), en la mélangeant avec le constituant (b) et en mélangeant le mélange résultant avec le constituant (c).

Les motifs préférés du type acide carboxylique polymérisable éthyléniquement insaturé dans le polymère utilisé pour les compositions de résine selon la présente invention sont des motifs du type acide acrylique et/ou méthacrylique. Le complément (s'il y a lieu) du polymère, mis à part les motifs du type méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 comprennent de préférence des motifs choisis parmi l'un ou plusieurs des suivants :

des acrylates d'alcoyle en C_1 à C_8 , le styrène, les alcoylstyrènes, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile. De préférence, les polymères qui sont utilisés selon la présente invention ont un poids moléculaire allant de 20 000 à 100 000, de préférence allant de 40 000 à 90 000 et mieux encore de 50 000 à 80 000. De façon surprenante, la présence du fragment acide dans le polymère thermoplastique assure des dispersions qui ne sont pas fortement thixotropiques : la présence de faibles proportions d'acide dans le polymère acrylique contribue à la combinaison d'une faible viscosité et d'une faible sédimentation du mélange de coulée chargé. On pense que le poids moléculaire du polymère et le taux d'acide dans le polymère acrylique sont en relation mutuelle, bien que cette interrelation ne soit pas pleinement élucidée. En conséquence, on pense que l'on peut parvenir aux avantages de la présente invention, en réglant la concentration du polymère dans la solution du polymère dans le monomère, tout en conservant un taux d'acide donné dans le polymère, ou bien en réglant le taux d'acide dans le polymère tout en entretenant une concentration donnée du polymère dans la solution de polymère dans le monomère, ou encore en réglant simultanément à la fois la concentration du polymère dans la solution de polymère dans le monomère et le taux d'acide dans le polymère.

Le monomère de la solution de polymère dans le monomère comprend 50% en poids au moins de méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 , le complément (s'il y a lieu) comprenant un ou plusieurs des composés copolymérisables suivants :

- 5 un acrylate d'alcoyle en C_1 en C_8 , le styrène, des alcoyl-styrène, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique et, facultativement, 0,01 à 1,0 % par rapport au total du mélange polymérisable d'un monomère copolymérisable polyéthyléniquement insaturé,
- 10 comprenant de préférence un ou plusieurs des suivants : des diméthacrylates, des triméthacrylates, des diacrylates et des triacrylates d'alcoylène, du divinylbenzène, du cyanurate de triallyle et du phtalate de diallyle. La solution de polymère dans le monomère utilisée selon l'invention présente de préférence un rapport entre le polymère et le monomère monoéthyléniquement insaturé allant de 1:9 à 1:1.
- 15

- La charge inerte sous forme de particules selon la présente invention est de préférence une ou plusieurs des suivantes : l'alumine hydratée, le carbonate de calcium, des argiles, des
- 20 silices, des silicates, des oxydes métalliques et l'oxychlorure de magnésium. Des charges inertes particulièrement préférées sont l'alumine hydratée et le carbonate de calcium. On préfère tout spécialement l'alumine hydratée.

- Le mélange polymérisable selon la présente invention
- 25 comprend de 40 à 80% de charge inerte, sous forme de particules, par rapport au mélange total. De préférence, le mélange comprend 50 à 70% de charge inerte, et mieux encore 50 à 67% de charge inerte.

- Le mélange peut encore comprendre un renforcement fibreux, constitué par exemple des fibres inorganiques telles que
- 30 des fibres de verre, des excroissances cristallines de bore ou des fibres de graphite, ou des fibres naturelles telles que celles de jute, d'agave, de bagasse et des fibres organiques synthétiques, telles que des fibres de nylon. Une proportion préférée de matière fibreuse va jusqu'à 30% en poids par rapport
- 35 au mélange total contenant les fibres.

- L'agent favorisant la polymérisation contient de préférence un catalyseur de polymérisation dit à radicaux libres, qui est présent dans le mélange final à raison de 0,01 à 1,0 partie
- 40 tie pour 100 parties du mélange total. Ce mélange favorisant la

polymérisation comprend aussi de préférence, par rapport au mélange polymérisable total, un ou plusieurs des constituants suivants 0,01 à 0,5 partie % d'un agent de démoulage, 0,01 à 0,5 partie pour 100 d'un agent mouillant, de préférence un agent
5 tensio-actif non ionique et/ou anionique, 0,01 à 1,0 partie % d'un agent absorbant l'ultraviolet et 0,001 à 0,01 partie % d'un agent régulateur de la polymérisation. Des agents de démoulage appropriés comprenant des monoacides et des diacides aliphatiques (par exemple "Elec UN"), la lécithine, des sulfosuccinates (par exemple "Aerosol OT") et l'acide stéarique. Des
10 agents particulièrement utiles sont des alcoyl-phénols éthoxylés (par exemple "Triton X-100", dont l'indice OPE (nombre de groupes éther) = 9-10). Un agent absorbant l'ultraviolet particulièrement utile est un benzotriazole substitué par un radical hydroxyphényle, disponible dans le commerce sous la désignation "Tinuvin P". Un utile
15 agent de régulation de la polymérisation est le terpinolène (qui est un terpène monocyclique). De préférence le système favorisant la polymérisation comprend au moins un catalyseur de polymérisation du type peroxyde, par exemple le peroxy-pivalate de tert.-butyle, le peroxyde d'acétyle et le peracétate de tert.-butyle (qui sont disponibles dans le commerce sous les désignations respectivement de "Lupersol 11", "APO-25" et "Lupersol 70").

On peut durcir ou réticuler les compositions selon la présente invention et les façonner dans ou sur un moule ou sur-
25 face de coulée quelconques. De préférence, on utilise un appareil à cellule close, un appareil à cellule à chapeau ouvert, un moule à face libre, un moule de compression, un moule à injection ou un appareil de coulée en continu. Un appareil approprié à cellule close comprend un appareil utilisé pour la pré-
30 paration de feuilles à la fois dans les opérations classiques de coulée et dans les procédés dits verticaux. On préfère particulièrement le procédé de polymérisation par coulée en cellule close, selon lequel les cellules closes sont fabriquées en verre. Lorsque l'on met en pratique la polymérisation par
35 coulée en cellule close, on soumet de préférence le mélange polymérisable à une pression réduite d'environ 1,75 à 2,10 kg/cm² au manomètre, afin d'éliminer les gaz volatils occlus avant de l'introduire dans la cellule close.

Lors de la mise en oeuvre de la présente invention, on
40 peut appliquer diverses techniques afin de parvenir à une va-

riété de motifs et de structures superficiels. On peut impartir à la feuille terminée une variété de décorations en incorporant au système polymérisable des constituants tels que des agents opacifiants, des pigments, des écailles métalliques, des concentrés pigmentés ou non pigmentés à base de poly(méthacrylate de méthyle) isotactique, pour marbrer ou veiner et/ou une matière particulaire telle que du sable blanc, de la brique rouge pilée et de la cendre grise pulvérulente. Un procédé particulièrement utile pour incorporer le concentré de poly(méthacrylate de méthyle) isotactique précédemment signalé est décrit dans le brevet US. n° 3 050 785. On peut parvenir à des surfaces mates en incorporant des "matteurs ou délustreurs" dans le mélange, par l'application d'une pellicule de transfert à surface mate dans le moule avant de le remplir ou par un traitement abrasif ultérieur de la feuille. On peut obtenir un fini satiné par un chauffage ultérieur de l'article durci, par exemple la feuille de 120 à 150°C pendant 0,1 à 0,25 heure. On peut parvenir à des surfaces embossées ou structurées en appliquant un papier ou une pellicule de transfert appropriés dans le moule avant de le remplir ou en faisant usage de moules qui présentent des surfaces embossées ou structurées appropriées.

La présente invention est particulièrement utile lors de la préparation d'une feuille acrylique chargée ayant une épaisseur de 2,54 à 101,6 mm, plus spécialement une épaisseur de 2,54 à 25,4 mm, et tout spécialement, par polymérisation par coulée en cellule close de feuille de 3,175 à 19,05 mm, avec une tolérance de plus ou moins 0,5 mm à plus ou moins 1 mm.

Selon une forme de mise en oeuvre préférée, la composition polymérisable selon la présente invention comprend :

- (a) de 30 à 50 parties de la solution de polymère dans le monomère pour 100 parties du mélange total, la solution contenant 10 à 50% en poids de polymère et dans laquelle (1) ce polymère comprend 80 à 99,9 % en poids d'un motif quelconque de type méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 , 0,1 à 5,0 % en poids de motifs de type acide carboxylique copolymérisable mono-éthyléniquement insaturé, le complément (s'il y a lieu) comprenant des motifs de type acrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 et où (ii) le monomère comprend un méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 ;
- (b) 0,01 à 1,0 partie pour 100 parties du total du mélange de polymérisation, d'un système favorisant la polymérisa-

tion contenant un agent d'amorçage de la polymérisation ;

c) 0,1 à 0,5% en poids par rapport au total du mélange, d'un composé copolymérisable polyéthyléniquement insaturé ;

d) 50 à 70 parties de charge inerte pour 100 parties du total du mélange final.

De façon appropriée, on peut soumettre le mélange final à une pression réduite d'environ 1,75 à 2,10 kg/cm² au manomètre pour éliminer des gaz volatils occlus après quoi, on l'introduit dans une cellule close et l'on fait durcir ou réticuler de 50°C à 60°C pendant 3 à 5 heures, puis à 130°C pendant 1 à 4 heures et l'on refroidit ensuite jusqu'à 70°C à 80°C avant de séparer le moule.

Une feuille préparée conformément au procédé de la présente invention est très utile dans les salles de bain, les cuisines et diverses applications architecturales en intérieur et en extérieur. Le procédé de façonnage préféré de la feuille est la polymérisation par coulée en moule, particulièrement la polymérisation par coulée en cellule close. En outre, on peut appliquer à la présente invention la technologie du moutage de compositions polymérisables acryliques à charge inerte.

La combinaison d'une faible viscosité du mélange sans sédimentation de la charge, à laquelle on peut parvenir par la présente invention, permet un mélange plus bref et plus simple, un traitement plus facile et un délai rapide du cycle de polymérisation dans les mélanges polymérisables.

On peut commodément installer la feuille acrylique chargée selon la présente invention en appliquant des processus classiques tels qu'un surfaçage, appliquer sur un revêtement dorsal, tel par exemple qu'un carton fort de ciment à l'amiante pour donner des panneaux que l'on peut découper en utilisant des scies diverses, munies de préférence de lames à dents de carbure, et que l'on peut percer, échopper, rogner, sabler, limer et polir. Une feuille acrylique chargée de plus grande épaisseur, par exemple de 6,35 à 25,4 mm peut être utilisée sans enduit dorsal ; on prépare facilement une feuille de cette épaisseur par le procédé de la présente invention (ainsi qu'on l'indique à l'exemple 27) en utilisant un moule présentant des caractéristiques de démoulage choisies de façon appropriée.

Certaines formes préférées de mise en oeuvre sont décrites, uniquement aux fins d'illustration, dans les exemples

qui vont suivre, dans lesquels toutes les parties et pourcentages sont pondéraux à moins d'une indication contraire, et dans lesquels on utilise les abréviations suivantes : MMA = méthacrylate de méthyle; PMMA = poly(méthacrylate de méthyle) ;
 5 EA = acrylate d'éthyle ; MAA = acide méthacrylique ; BMA = méthacrylate de butyle ;BGDMA = diméthacrylate de 1,3-butylène-glycol. Les agents disponibles dans le commerce utiles dans les exemples suivants sont : "Zelec UN", un monoacide aliphatique ; "Tinuvin P", un benzotriazole substitué par un radical
 10 hydroxyphényle et "Triton X-100", un alcoyl-phénol éthoxylé ayant un indice OPE de 9 à 10. Certains des exemples suivants sont uniquement donnés à titre comparatif.

EXEMPLES 1 à 9 :

Pour établir le perfectionnement apporté par la présente
 15 invention, selon lequel l'incorporation d'un acide carboxylique copolymérisable éthyléniquement insaturé dans le polymère assure une diminution importante et inattendue de la viscosité du polymère fortement chargé en solution dans un monomère et du mélange de coulée (la solution comportant en outre un système
 20 favorisant la polymérisation) sans sédimentation de la charge, on prépare une série de solutions chargées dans lesquelles on choisit les polymères parmi le groupe de polymères et de copolymères contenant un acide (exemples 2, 3, 5, 7 et 9) et ne contenant pas d'acide (exemples 1, 4, 6 et 8) et l'on mesure
 25 et l'on compare la viscosité des solutions chargées. Des exemples de ces deux types de polymères sont les suivants :

EXEMPLE 1 :

On prépare un polymère exempt d'acide à partir du système monomère suivant :

| | <u>Constituant</u> | <u>parties en poids</u> |
|----|----------------------------------|-------------------------|
| 30 | MMA | 97,93 |
| | n-dodécyl-mercaptan | 2,01 |
| | peroxyde de lauroyle | 0,0398 |
| | peroxyde d'acétyle | 0,0465 |
| 35 | peroxyde de tert.-butyle | 0,0070 |
| | acide oxalique à 2,8% dans l'eau | 0,0025 |

EXEMPLE 2 :

On prépare un polymère contenant un acide à partir du système monomère suivant :

| | <u>Constituant</u> | <u>parties en poids</u> |
|---|----------------------------------|-------------------------|
| | MMA | 95,92 |
| | MAA | 2,01 |
| | n-dodécyl-mercaptan | 2,01 |
| 5 | peroxyde de lauroyle | 0,0398 |
| | peroxyde d'acétyl | 0,0465 |
| | peroxyde de tert-butyle | 0,0070 |
| | acide oxalique à 2,8% dans l'eau | 0,0025 |

- On prépare les solutions indiquées à tableau I par dis-
- 10 solution du polymère dans MMA avec un rapport polymère : mono-
mère de 25:75 parties en poids. On mélange la charge choisie
parmi l'alumine hydratée ("Alcoa C-331" et "Hydral 710", de
granulométrie variable) et le carbonate de calcium ("Camel
White"), dans la solution en proportions variables ainsi qu'il
- 15 est indiqué au tableau I. On malaxe respectivement les mélan-
ges résultants pendant trois minutes à l'aide d'un agitateur
à grande force de cisaillement. Au cours de cette opération,
la température est portée à 49°C. On refroidit ensuite les mé-
langes à 24°C et l'on mesure la viscosité à 24°C à deux tours
- 20 par minute et à 20 tours par minute en utilisant un viscosi-
mètre Brookfield Modèle RVF, avec un axe n° 4. Les résultats
présentés au tableau I montrent que la viscosité des mélanges
de coulée préparés à partir de polymères contenant un acide
est abaissée d'un facteur allant de 10 à 900 relativement à la
- 25 viscosité d'un mélange de coulée préparé à partir de polymères
exempts d'acide.

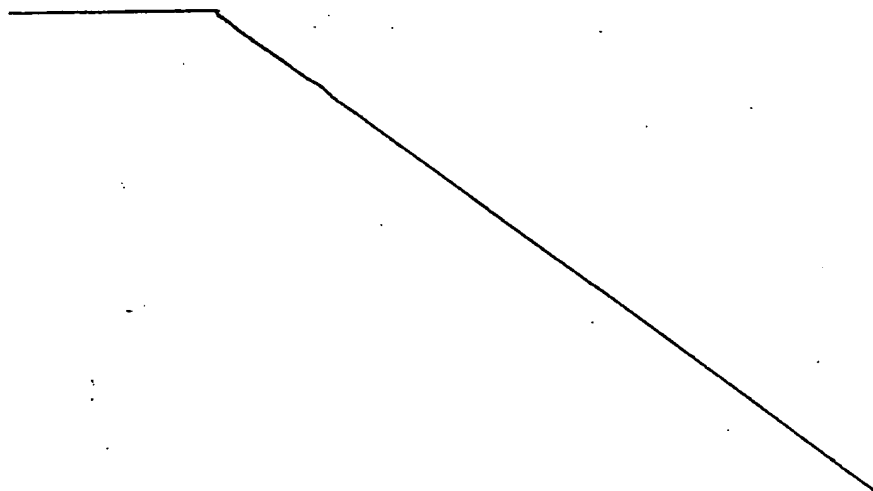


TABLEAU I

| Ex. N°. | Solution (monomère:polymère = 75:25) | charge ^a | Rapport solution: charge | Viscosimètre Brookfield RVF Axe n° 4 viscosité en cps | |
|-------------------|--|---------------------|--------------------------------|--|-----------------|
| | | | | 2 tours/minute | 20 tours/minute |
| 1 (comparatif) | MMA/p (MMA) | Alcoa C-331 | 35:65 | 90.000 | > 10.000 |
| 2 | MMA/(MMA/MAA, 2%) cp ^b | Alcoa C-331 | 35:65 | 500 | 500 |
| 3 | MMA/(MMA/MAA, 1%) cp | Alcoa C-331 | 35:65 | ~ 100 | 290 |
| 4 (comparatif) | MMA/(MMA/EA, 13%) cp | Alcoa C-331 | 33:67 | 45.000 | > 10.000 |
| 5 | MMA/(MMA/EA, 12%)/MAA, 2%) cp | Alcoa C-331 | 33:67 | 500 | 650 |
| 6 (comparatif) | MMA/(MMA/EA, 13%) cp | Hydral 710 | 50:50 | 94.000 | > 10.000 |
| 7 | MMA/(MMA/EA, 12%)/MAA, 2%) cp | Hydral 710 | 50:50 | 1.250 | 500 |
| 8 (comparatif) | MMA/p (MMA) | Camel White | 40:60 | 42.500 | 9.600 |
| 9 | MMA/(MMA/MAA, 2%) cp | Camel White | 40:60 | 250 | 200 |

(a) Alcoa C-331 = alumine hydratée, granulométrie 8,0 u (microns)

Hydral 710 = alumine hydratée, granulométrie 0,5 u

Camel White = carbonate de calcium, granulométrie 2,0 u

(b) cp = copolymère.

EXEMPLES 10 à 19 :

Etant donné que des expériences précédentes au laboratoire avec une feuille acrylique chargée ont montré que les mélanges étudiés à base de formules contenant 60 à 70% en poids d'alumine hydratée et 0,2 à 0,4% en poids de monomère réticulant assure l'ignifugation, la maniabilité et les propriétés chimiques et physiques souhaitées, on évalue un certain nombre de polymères acryliques dans des mélanges en solution de polymère dans le monomère, chargés avec 60% d'alumine hydratée (Alcoa C-331) et 0,2% de BGDMA, par rapport au poids total, pour déterminer la concentration optimale du polymère dans le monomère qui confère aux mélanges chargés une combinaison désirable de caractéristiques d'écoulement et des propriétés de sédimentation régularisées. On prépare les mélanges chargés pour déterminer la viscosité à 60 tours par minute et à 6 tours par minute conformément à la formule suivante : Alcoa C-331/polymère + MMA/BGDMA/Zelec UN/ acide stéarique/Triton X-100/Tinuvin P = 60,0/40,0/0,2/0,12/0,008/0,008/0,01. Les données du Tableau II montrent que la viscosité et le degré de limpidité de la partie supérieure, qui caractérise un mélange chargé de la technique antérieure, l'exemple 10 contenant un polymère exempt d'acide. Les résultats du Tableau II montrent encore que les mélanges chargés contenant des polymères à bas poids moléculaires exempts d'acide, exemples 11 à 13 fournissent des viscosités plus faibles comparativement aux résultats de l'exemple 10. Toutefois, la faible viscosité de ces mélanges s'accompagne d'un dépôt ou d'une sédimentation de la charge, qui donne lieu à la caractéristique connue dans cette technique sous la désignation de "limpidité de la partie supérieure". On a trouvé que des mélanges chargés contenant des polymères à bas poids moléculaire selon la présente invention, ces polymères contenant MAA, exemples 14 à 17, présentent de façon inattendue la combinaison de faible viscosité et d'une sédimentation minimale de la charge et, en particulier une faible thixotropie. L'addition de MAA à un polymère de poids moléculaire relativement élevé, utilisé pour donner le mélange chargé de l'exemple 10, fournit des mélanges, exemples 18 et 19, qui présentent une viscosité affaiblie accompagnée cependant par une sédimentation ou un dépôt de la charge qui restent inchangés. La combinaison optimale d'une faible viscosité, d'une faible sédimentation et d'une faible thixotropie s'observent lorsque l'on utilise le polymère de l'exemple 15.

TABLEAU II

| Exemple N° | Composition du polymère | Poids moléculaire | Viscosité (cps) à 60/6 t/min en fonction de la concentration | | | | | | en polymère |
|---------------|------------------------------|----------------------|--|---------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | 4,0% | 6,0% | 8,0% | 8,8% | 10,0% | 12,0% | 14,0% |
| 10 (Comp.) | MMA/EA 99/1 | 100,000 | 500/1900 (8/16) | 1000/ 3500 (3-7) | 2300/ 6800 (2) | 3250/ 10400 (1-2) | - | - | - |
| 11 (Comp.) | MMA/EA 96/4 | 59,000 | - | 170/< 500 (9) | - | - | 1430/ 3500 (2) | - | - |
| 12 (Comp.) | MMA/EA 96/4 | 25,000 | - | 150/< 500 (10) | - | - | 860/900 (3) | - | - |
| 13 (Comp.) | MMA/EA 55/45 | 60-70,000 | - | 320/800 (6) | 480/ 1000 (4) | - | 1250/ 1600 (2) | - | - |
| 14 | BMA/MMA/MMA 61,5/38,5/0,5 | 50,000 | - | 200/600 (6) | - | - | 570/ 1200 (5) | - | - |
| 15 | MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0 | 76,000 | 100/200 (2) | 220/400 (2) | 1060/ 1100 (0) | - | 5200/ 4000 (0) | - | - |
| 16 | MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0 | 45,000 | 50/<500 (3-4) | - | 300/<500 (3) | - | 1070/ 900 (0) | 4100/ 2900 (0) | - |
| 17 | MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 | 20,000 | 20/100 (6) | - | 90/100 (3) | - | 300/240 (2) | 540/500 (0) | 1700/ 1200 (0) |
| 18 (Comp.) | MMA/EA 99/1 +1% MAA | - | - | 1000/3200 (3) | - | 3000/ 8900 (2) | - | - | - |
| 19 (Comp.) | MMA/EA 99/1 +2% MAA | - | - | 950/2600 (3) | - | 2650/ 7400 (2) | - | - | - |

entre parenthèses le pourcentage de limpidité de la partie supérieure en 24 heures à la température ambiante.

EXEMPLES 20 à 30 :

A. - Les propriétés physiques de feuilles acryliques chargées, préparées par polymérisation par coulée en cellule close, suivie par la technique de durcissement ou de réticulation, à partir des formules indiquées au tableau III, dans lesquelles le polymère dans la solution initiale du polymère dans le monomère est choisi parmi le groupe ayant diverses compositions exemptes d'acide et contenant un acide sont présentées au tableau III. Les exemples 23, 26 et 27 représentent des feuilles préparées conformément à la présente invention ; les exemples 20 à 22, 24 et 25 et 28 à 30 représentent des feuilles en vue de la comparaison. Dans ces exemples, on introduit le mélange de coulée, indépendamment, dans une cellule formant moule en verre trempé dont les dimensions sont 355,6 x 355,6 x 3,175 mm et 508 x 711,2 x 3,175 mm, les moules présentant des éléments d'écartement vinyliques recouverts de poly(acétate de vinyle) et des pinces de moule métalliques. On place les moules remplis, directement dans les fours, et on fait durcir ou réticuler à 60°C pendant 3 heures, puis à 120°C pendant 2 heures. Après le refroidissement, on isole les feuilles résultantes en séparant les moules en verre. L'une des difficultés observées lorsqu'on utilise des polymères contenant un acide dans les mélanges de coulée est l'adhérence accrue au moule, qui entraîne des problèmes de séparation, c'est-à-dire la difficulté que l'on a à séparer la feuille produite du moule en verre. On remédie à cette difficulté par l'introduction d'agents de démoulage dans le mélange de coulée. La préparation de la feuille de l'exemple 27, selon la présente invention, est représentative de la préparation de chacun des exemples 20 à 30 et décrite en plus amples détails ci-dessous.

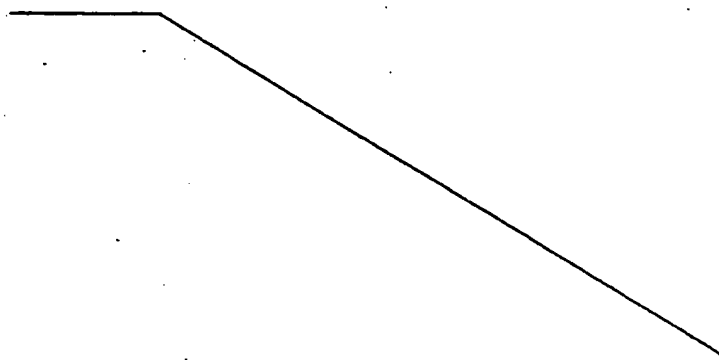


TABLEAU III

| Exemple N° | % Polymère acrylique | Viscosité (cps) | | % Monomère résiduel | Résistance au pliage | | |
|--------------------|---|---------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------------|--|-----------------|
| | | 60 tours/ minute | 6 tours/ minute | | Contrainte kg/cm ² | Module d'é- lasticité kg/cm ² | Travail m.kg |
| 20 (comparatif) | 8,8 MMA/EA 99/1 Comparaison | 3000 | 9600 | - | 596,47 | 85.540 | 0,1705 |
| 21 (comparatif) | 6,0 MMA/EA 99/1 Comparaison | 850 | 3500 | 0,29 | 589,89 | 84.840 | 0,18436 |
| 22 (comparatif) | 8,0 MMA/BA 55/45 Comparaison | 480 | 1000 | 0,19 | 453,04 | 85.610 | 0,06765 |
| 23 | 10,0 BMA/MMA/MAA 61,5/38,5/0,5 | 640 | 1700 | 0,21 | 445,69 | 77.000 | 0,07238 |
| 24 (comparatif) | 6,0 MMA/EA 99/1 2,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 Comparaison | 810 | 2040 | 0,21 | 583,66 | 86.030 | 0,12232 |
| 25 (comparatif) | 4,0 MMA/EA 99/1 5,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 Comparaison | 570 | 1400 | 0,23 | 485,80 | 76.160 | 0,13145 |
| 26 | 12,0 MMA/EA/MAA 83,2/12,3/2,0 | 550 | 750 | - | 391,79 | 80.920 | 0,07029 |
| 27 | 6,8 MMA/EA/MAA 84,3/12,6/2,0 | 302 | 575 | 0,21 | 581,35 | 84.840 | 0,18843 |
| 28 (comparatif) | 10,9 MMA/EA 99/1 Comparaison | 5200 | 11500 | 0,31 | 555,80 | 85.260 | 0,28149 |
| 29 (comparatif) | 5,4 MMA/EA 99/1 3,2 Polyester Comparaison | 7300 | 18000 | 0,33 | 424,06 | 69.740 | 0,17347 |
| 30 (comparatif) | 6,5 Polyester Comparaison | 10000 | 20000 | 0,35 | 377,37 | 53.830 | - |

B. - Exemple 27

On charge un récipient de mélange approprié avec 33,20 parties de monomère MMA et l'on agite la charge à environ 20 à 30 tours par minute. On dissout 0,20 partie d'acide stéarique dans la charge du monomère MMA agitée. On charge cette solution avec 6,80 parties de polymère (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 partie de BGDMA, 0,12 partie de "Zelec UN", 0,01 partie de "Tinuvin F" et 0,001 partie de terpinolène, et l'on agite la solution résultante vigoureusement (40 à 60 tours par minute) pendant environ 0,1 à 1,0 heure. On charge ensuite 60 parties d'alumine hydratée ("Alcoa C-331") accompagné par une vigoureuse agitation jusqu'à ce que l'alumine soit complètement mouillée, et l'on agite le mélange résultant vigoureusement pendant environ 0,1 à 2 heures supplémentaires. On charge encore ce mélange agité avec un mélange d'agents d'amorçage de la polymérisation constitué de 0,04 partie de peroxy-pivalate de tert.-butyle et 0,02 partie de peracétate de tert.-butyle, et l'on poursuit l'agitation pendant environ 0,1 à 0,5 heure pour fournir un mélange de coulée. On soumet ce mélange à une pression réduite d'environ 1,75 à 2,10 kg/cm² pendant 10 minutes environ et on le charge ensuite dans une cellule de moule en verre de 508 x 711,2 x 3,175 mm. On place le moule rempli, fermé, dans un four à circulation d'air préalablement chauffé à 60°C et l'on chauffe à 60°C pendant 3 heures, on chauffe à 120°C pendant 2 heures supplémentaires et finalement on le refroidit lentement (10°C en 60 minutes) jusqu'à environ 70 à 80°C, après quoi on sépare le moule pour isoler le produit en feuille.

EXEMPLE 31 :

On prépare une feuille acrylique chargée de 1828,8 x 2438,4 x 3,175 mm, conformément à la présente invention, par le procédé de polymérisation verticale en cellule close, suivi par un cycle rapide de durcissement ou de réticulation de 155 minutes ainsi qu'il suit :

On charge un récipient de mélange approprié avec 33,20 parties de monomère MMA et l'on agite la charge à environ 20 à 30 tours par minute, on charge ensuite cette solution avec 6,80 parties de polymère (MMA/EA/MAA = 84,3/12,6/2,0), 0,20 partie de BGDMA, 0,20 partie d'acide stéarique, 0,12 partie de lécithine, 0,002 partie de terpinolène et 0,1 partie de Tinuvin P, et l'on agite vigoureusement ce mélange (50 à 60 tours

par minute) pendant environ 0,1 à 1,0 heure. On charge en outre cette solution avec 60,0 parties d'alumine hydratée (Alcoa C-331) accompagné par une vigoureuse agitation jusqu'à ce que l'alumine soit totalement mouillée. On agite vigoureusement encore le mélange résultant pendant environ 0,1 à 0,5 heure pour effectuer une distribution uniforme. On charge ensuite toujours ce mélange avec un mélange d'agents d'amorçage de polymérisation constitué par 0,025 partie de peroxyde d'acétyl et 0,02 partie de peracétate de tert.-butyle, et l'on agite encore le mélange de coulée résultant pendant environ 0,1 à 0,5 heure. On soumet alors le mélange de coulée à une pression réduite d'environ 1,75 à 2,10 kg/cm², au manomètre pendant environ 0,15 heure pour éliminer les gaz volatils occlus et on le charge alors dans un moule constitué par une cellule en verre de 1828,8 x 2348,4 x 3,175 mm. On soumet ensuite le moule fermé à un cycle rapide de durcissement ou de réticulation de 155 minutes, au cours duquel on chauffe le moule depuis 50°C jusqu'à 130°C sous une pression initiale de 70 kg/cm² environ et ensuite jusqu'à 140 kg/cm² puis on revient à la pression atmosphérique et on laisse refroidir jusqu'à 80°C en un laps de 155 minutes. On sépare alors le moule et l'on isole le produit en feuille acrylique chargée. Les propriétés physiques de ce produit en feuille sont présentées au tableau IV. Cette feuille présente également une résistance excellente aux colorations ou taches (par exemple de crayon, de cirage liquide pour chaussures, d'encre, de rouge à lèvres, de teinture pour cheveux, de thé, de café, de liqueur, de désinfectant de ménage et de vernis pour ameublement (pulvérisation en aérosol) et aux produits chimiques (naphta, alcool éthylique, acétate d'amyle, toluène, benzène, agent d'allongement pour vernis, acétate d'éthyle, peroxyde d'hydrogène aqueux à 3%, phénol aqueux à 5%, solution aqueuse d'urée à 6,6% et au "Clorox" concentré.

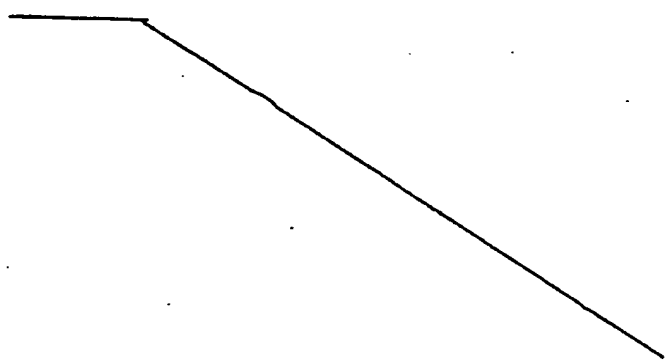


TABLEAU IV

| | | |
|---|--|----------------|
| 1/ <u>COMPORTEMENT A L'INFLAMMABILITE :</u> | | |
| 5 | a) Essai au tunnel (1) ASTM E-84 | |
| | Vitesse de propagation de la flamme | 70 (Classe II) |
| | Densité de la fumée | 20 |
| | b) Essai au panneau rayonnant ASTM E-162 | |
| | Indice d'inflammation | 15 |
| 10 | c) Indice d'oxygène | 39 |
| | d) Densité de la fumée (R & H P-148D) | |
| | Densité maximale % | 1 % |
| | e) Chambre à fumée NBS | |
| | Densité maximale | 1-12 |
| 15 | f) Comportement à l'essai du coin de chambre (2) | excellent |
| | 2/ <u>DENSITE</u> | 1,698 |
| | 3/ DURETE ROCKWELL | M-80 |
| | 4/ CHOC IZOD, ENTAILLÉ (en Joules) | 0,4068 |
| | 5/ PROPRIETES DE RESISTANCE A LA TRACTION (ASTM D-638-68) 5,08 mm/minute | |
| 20 | Contrainte jusqu'à la rupture | 238 kg/cm2 |
| | Module d'élasticité | 98000 kg/cm2 |
| | 6/ PROPRIETES DE COURBURE (ASTM D-790-66, 2,54 mm/minute) | |
| | Contrainte jusqu'à la rupture | 511 kg/cm2 |
| | Module d'élasticité | 84000 kg/cm2 |
| 25 | 7/ TEMPERATURE DE DEFORMATION SOUS CHARGE (ASTM D-648-61) 1848 kg/cm2 à 212°F ou 100°C | |
| | 8/ ESSAIS DE RESISTANCE A LA TEINTURE POUR ARTICLES SANITAIRES (°) | |
| | ANSI Z 124.1 (Norme 1974) | passe |
| | IAPMO (Norme 1972) Taches | passe |
| | Produits chimiques | passe |
| 30 | Brûlure de cigarette | passe |
| | 9/ ABSORPTION D'EAU (ASTM D-570) | |
| | Gain de poids % à 23°C en 24 heures | 0,06 |
| | en 7 jours | 0,16 |
| (Notes) : | | |
| 35 | (1) Stratifié sur un panneau de ciment-amiante. | |
| | (2) Deux parois de 243,84 x 243,84 cm, deux panneaux de plafond de 243,84 x 243,84 cm sur panneaux muraux classiques. Source d'allumage 2,718 kg de cartons d'emballage pour le lait enduits de matière plastique dans un bidon à déchets en polyéthylène (poubelle) | |

- (°) Le contact avec un crayon, de l'encre, du cirage liquide pour chaussures, du rouge à lèvres, une teinture pour cheveux, l'iode, le mercurochrome, le thé, le café, du jus de betterave, des colorants, une liqueur, des pulvérisations en aérosol de désinfectant de ménage et de vernis pour meubles, le naphtha, l'alcool éthylique, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le toluène, le benzène, un agent d'allongement pour vernis, l'acétone, le "Clorox" concentré, une solution aqueuse à 3% de peroxyde d'hydrogène, une solution aqueuse à 5% de phénol, une solution aqueuse à 6% d'urée ou l'ammoniaque de ménage à 10%, ne produit aucun défaut permanent sur la feuille acrylique chargée.

REVENDEICATIONS

1. Composition de résine polymérisable, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement : (a) une solution de polymère dans un monomère dans laquelle (i) ledit polymère est constitué
5 par 50% en poids au moins de motifs du type méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 et par 0,01 à 8% en poids de motifs du type acide carboxylique copolymérisable éthyléniquement insaturé et (ii) dans laquelle le monomère est constitué par 50% en poids au moins de méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 ; (b) une proportion
10 catalytique d'un système favorisant la polymérisation, mélangé à ladite solution ; (c) de 40 à 80% par rapport au poids total du mélange, d'une charge inerte, sous forme de particules, mélangée dans le mélange résultant.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 que les motifs du type acide carboxylique copolymérisable éthyléniquement insaturé comprennent l'acide méthacrylique et/ou l'acide acrylique.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère contient également un ou plusieurs
20 motifs choisis parmi un acrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 , le styrène, des alcoyl-styrènes, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en outre en ce qu'elle contient un ou plusieurs
25 des monomères choisis parmi des acrylates d'alcoyle en C_1 à C_8 , du styrène, des alcoyl-styrènes, de l'acétate de vinyle, de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile, de l'acide méthacrylique et de l'acide acrylique, des diméthacrylates, des triméthacrylates, des diacrylates et des triacrylates d'alcoylène, du
30 divinyl-benzène, du cyanurate de triallyle, et du phtalate de diallyle, et caractérisée en outre en ce qu'elle contient 0,01% à 1% par rapport au total de la composition, d'un monomère polyéthyléniquement insaturé.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
35 à 4, caractérisée en ce que la solution comprend un rapport entre un polymère et un monomère éthyléniquement insaturé de 1:9 à 1:1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent favorisant la polymérisation
40 comprend, par rapport au total de la composition, 0,01 à 1 par-

tie pour 100 de catalyseur de polymérisation du type à radicaux libres et en ce que le système favorisant la polymérisation comprend en outre un ou plusieurs des agents suivants : agent de démoulage, agent mouillant, agent absorbant l'ultra-violet et
5 agent régulateur de la polymérisation.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en outre en ce qu'elle contient jusqu'à 30% en poids (de la composition totale) d'un renforcement fibreux.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en
10 ce qu'elle comprend (a) 30 à 50 parties d'une solution de polymère dans un monomère pour cent parties du total de la composition, où la solution contient 10 à 50% en poids de polymère et dans laquelle (i) le polymère comprend 80 à 99,9% en poids de motifs du type méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 , 0,1 à 5,0 %
15 en poids de motif du type acide carboxylique copolymérisable monoéthyléniquement insaturé, le complément (s'il y a lieu) comprenant des motifs du type acrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 et (ii) le monomère comprend un méthacrylate d'alcoyle en C_1 à C_8 , (b) 0,01 à 1,0 partie pour cent parties du total de la composition
20 d'un système favorisant la polymérisation contenant un agent d'amorçage de la polymérisation, (c) 0,1 à 0,5% du poids total de la composition d'un composé copolymérisable éthyléniquement insaturé, (d) 50 à 70 parties d'une charge inerte pour 100 parties du total de la composition.

25 9. Procédé de préparation d'articles polymères acryliques fortement chargés, caractérisé en ce qu'il consiste à façonner et à polymériser une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce
30 que l'on effectue la polymérisation par chauffage à une température d'environ 20 à 130°C sous une pression allant de celle de l'atmosphère à 140 kg/cm² pendant 1 à 24 heures.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que, avant le façonnage et la polymérisation, on
35 soumet le mélange à une pression réduite de 1,75 à 2,10 kg/cm², au manomètre, pour éliminer les gaz volatils occlus et qu'on effectue la polymérisation ensuite de 50 à 60°C pendant 3 à 5 heures, puis à 130°C pendant 1 à 4 heures sous une pression allant de la pression atmosphérique à 140 kg/cm² environ, suivi
40 par un refroidissement jusqu'à 70 à 80°C avant de retirer l'ar-

ticle.

12. A titre de produit industriel, un article polymère acrylique chargé, tel que préparé par un procédé selon l'une des revendications 9 à 11.

5 13. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une feuille ayant une épaisseur d'environ 2,54 à 101,6 mm.

10 14. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il constitue une feuille ayant une épaisseur d'environ 2,54 à 25,4 mm.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.